Einwirkung von Blausäure

auf

Benzalazin und Oenanthaldoxim.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

August Schneefuss

aus Winsen a. d. Luhe (Provinz Hannover).

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1894.

Einwirkung von Blausäure

auf

Benzalazin und Oenanthaldoxim.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

August Schneefuss

aus Winsen a. d. Luhe (Provinz Hannover).

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1894.

Seinem teuren Vater

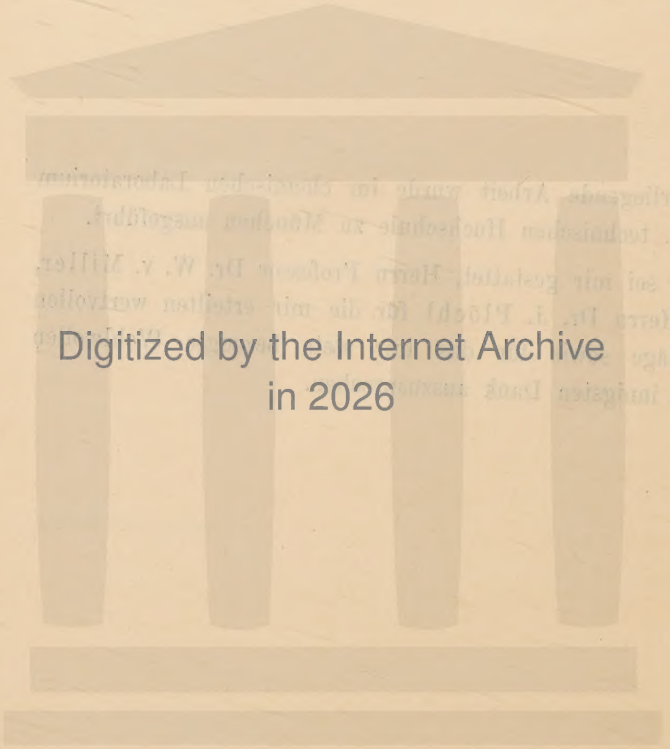
in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. W. v. Miller, sowie Herrn Dr. J. Plöchl für die mir erteilten wertvollen Ratschläge sowie für das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0273

Kondensationsprodukte von primären Aminen mit Aldehyden sind schon seit langer Zeit bekannt. Die ersten Arbeiten hierüber sind von Laurent und Gerhard[1]) und von Schischkoff[2]) veröffentlicht worden. Einige Jahre später folgten die umfangreichen Untersuchungen von H. Schiff[3]), nach dem diese Basen auch häufig als Schiff'sche Basen benannt werden. Ladenburg[4]) kondensierte Aldehyde mit o-Diaminen. Lippmann und Strecker[5]), sowie Tollens und Pratesi[6]) benutzten zu ihren Kondensationen hauptsächlich Aldehyde der aliphatischen Reihe. E. Fischer[7]) und V. Meyer[8]) verallgemeinerten die Reaktion, indem ersterer anstatt der einfachen, primären Amine das Phenylhydrazin und letzterer das Hydroxylamin mit Aldehyden und Ketonen kondensierte. Curtius[9]) endlich führte mit dem von ihm zuerst dargestellten Hydrazin Kondensationen mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren aus. Hierbei gelangte er zu einer höcht interes-

---

1) Compt. rend. 1850, 117.
2) Ann. d. Chemie und Pharm. 114, 373.
3) Ann. 131, 118, Suppl. III, 343. Ann. 140, 192 u. a. m.
4) B. 10, 1123. B. 11, 590.
5) B. 12, 74.
6) B. 17, 657.
7) B. 15, 2252.
8) B. 15, 1164.
9) Journ. f. prakt. Chem. 39, 43.

santen Körperklasse, die durch das Vorhandensein von zwei Kohlenstoffstickstoffpaaren ausgezeichnet ist.

An diese Verbindungen, wie sie im vorhergehenden beschrieben, Blausäure anzulagern, ist von verschiedenen Seiten versucht worden. Vereinzelte Fälle von Blausäureanlagerung an eine solche Verbindung finden wir unter den Namen: Haarmann[1]) — der freilich dieselbe mit Salzbildung verwechselt hatte — Cech[2]), Plöchl[3]). Aber diese Versuche wurden einer Bedeutung kaum gewürdigt und fanden vor allem keine Verallgemeinerung. Erst W. v. Miller und J. Plöchl[4]) stellten im Anschluss an ihre Arbeit über Aldehydgrün ausführliche Untersuchungen an und fanden in der Blausäure gewissermassen ein Reagens auf Schiff'sche Basen.

W. v. Miller und J. Plöchl dehnten sodann ihre Versuche auf die ebenfalls das doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffpaar enthaltenden Hydrazone und Oxime aus. Hierbei fanden dieselben, dass nur die Hydrazone und Oxime der aliphatischen Reihe Blausäure anlagern, die der aromatischen aber nicht. Da von den Schiff'schen Basen, wie auch von den Hydrazonen und Oximen der aliphatischen Reihe bislang noch keine Raumisomere aufgefunden worden sind, wohl aber solche von den Oximen und Hydrazonen der aromatischen Reihe, so glauben W. v. Miller und J. Plöchl die Nichtanlagerungsfähigkeit der aromatischen Oxime und Hydrazone mit der asymmetrischen Configuration des Stickstoffatoms in diesen Verbindungen in Zusammenhang bringen zu sollen (siehe B. 25, 2024 u. f. S.).

Mir wurde nun die Ausdehnung dieser Blausäureaddition auf die Alazine übertragen und von mir zunächst das Benzalazin in Angriff genommen.

---

1) B. 6, 348.
2) B. 11, 246.
3) B. 14, 1139.
4) B. 24, 1700.

Da in dem Benzalazin $C_6H_5CH=N-N=CH-C_6H_5$ zwei vollkommen gleichwertige Kohlenstoffstickstoffpaare enthalten sind, so war zu erwarten, dass dieser Körper zwei Moleküle Blausäure addieren und somit ein Dinitril bilden würde. Diese Erwartung traf auch zu, jedoch mit der Einschränkung, dass das eine Kohlenstoffstickstoffpaar zwar sehr leicht, das zweite aber erst nach besonderen Manipulationen anzulagern vermochte, so dass man trotz ursprünglicher Gleichwertigkeit der beiden Kohlenstoffstickstoffpaare annehmen muss, dass nach der Anlagerung der Blausäure an das erste Kohlenstoffstickstoffpaar das zweite seinen Charakter geändert hat.

Experimenteller Teil.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Benzalazin wurde in der von Curtius und Jay[1]) angegebenen Weise dargestellt: Hydrazinsulfat (ein Molekül) wurde in heissem Wasser gelöst und mit zwei Molekülen Benzaldehyd geschüttelt. Sofort tritt milchige Trübung ein und nach kurzer Zeit scheidet sich das Benzalazin in schwefelgelben Flocken ab, die nach dem Erkalten eine zusammengeballte Krystallmasse bilden. Die von der Flüssigkeit abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Masse krystallisiert aus heissem Alkohol beim Erkalten in langen, prismatischen, schwefelgelben Krystallen aus. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren ist es analysenrein und hat den Schmelzpunkt 92° C.

Nitril der Benzalhydraziphenylessigsäure:

$$C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-NH-N=CH-C_6H_5$$

Benzalazin wurde mit einem Ueberschuss von wasserfreier Blausäure versetzt, wobei eine Erwärmung nicht zu beobachten war. Nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln entfärbte sich ganz allmählich das Benzalazin.

1) Journ. f. prakt Chem. 39, 43.

Nach 10 bis 14 Tagen war die Masse fast weiss. Ich liess sodann die Blausäure in einer flachen Schale verdunsten, wobei ein oberflächlich gelbbraun gefärbter Körper zurückblieb, der jedoch noch stark nach Blausäure roch. Da ich leicht beobachten konnte, dass dieser Körper mit dem Schwinden der Blausäure sich immer mehr bräunt, so krystallisierte ich ihn aus warmem Alkohol um, so lange noch überschüssige Blausäure vorhanden war. Aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung fiel beim Erkalten ein schön krystallisierter, weisser Körper aus, der sich — so lange er nicht völlig rein und trocken war — sehr schnell wieder gelb färbte und Blausäure abgab. Aber auch in ganz trockenem Zustande bleibt er nur kurze Zeit ganz weiss; schon nach einigen Stunden färbt er sich braun und riecht stark nach Blausäure. Er krystallisiert aus Alkohol in zugespitzten, prismatischen Nadeln und schmilzt in reinem, farblosen Zustande bei 110°. Mit der Zunahme der Bräunung sinkt der Schmelzpunkt bis zu demjenigen des Benzalazins (92°).

Um ein beständigeres Nitril zu erhalten, versuchte ich die Blausäure in der Wärme anzulagern: Das Benzalazin wurde mit überschüssiger Blausäure im geschlossenen Rohr auf 40—50° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit war die Masse völlig entfärbt. Nach einigen Stunden — 6 bis 7 — löste sich dieselbe in der Blausäure und krystallisierte bei weiterem Erhitzen (in der Hitze) in schönen, farblosen Krystallen aus. Lässt man nach dem Erkalten die überschüssige Blausäure unter häufigem Umrühren möglichst schnell verdunsten, so färbt sich dies Produkt bedeutend langsamer, als das in der Kälte erhaltene und lässt sich aus Alkohol bei Vermeidung allzu hoher Temperaturen leicht umkrystallisieren und analysenrein erhalten. Wenn auch bedeutend beständiger als das zuerst erhaltene Produkt, so hält sich doch auch dieses unter den günstigsten Bedingungen — auf einem Thonteller in nicht gar zu trockner Luft, also nicht über Schwefelsäure —

höchstens einen Tag ganz weiss. Schmelzpunkt und Krystallform erwiesen sich als dieselben, wie bei dem in der Kälte erhaltenen Produkt. In Wasser fast unlöslich, löst es sich leicht in Aether, heissem Alkohol und heissem Essigsäure. Aus der ätherischen Lösung ist es wieder durch Petroläther fällbar. Die nachfolgenden Analysen erwiesen diesen Körper als das Mononitril des Benzalazins oder besser als das Nitril der Benzalhydraziphenylessigsäure:

$$C_6H_5-CH-NH-N=CH-C_6H_5$$
$$CN$$

Betreffs der Analysen sei noch erwähnt, dass, während das Benzalazin völlig normal verbrennt, dessen Mononitril, sowie das später zu beschreibende Dinitril und deren Verseifungsprodukte, auch wenn sie auf das sorgfältigste mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt werden, nur sehr langsam und fast immer unvollständig verbrennen. Brauchbare Kohlenstoffbestimmungen konnte ich nur erhalten, wenn ich die Substanz im Achatmörser mit gepulvertem Kupferoxyd und etwas chlorsaurem Kali aufs innigste mischte und möglichst langsam verbrannte. Ich war daher genötigt, Kohlenstoff und Wasserstoff getrennt zu bestimmen.

Analysen:

0,2440 g Substanz ergaben 0,6840 g CO_2,

0,2135 g Substanz lieferten, im offenen Rohr verbrannt, 0,1116 g H_2O,

0,1282 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 720 mm und einer Temperatur von 21° C. 21,6 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:
C =	76,43 %	76,60 %
H =	5,81 %	5,53 %
N =	18,23 %	17,87 %

Amid der Benzalhydraziphenylessigsäure:

$$C_6H_5-CH-NH-N=CH-C_6H_5$$
$$\quad\quad CONH_2$$

Ein Versuch, das aus Alkohol umkrystallisierte Nitril durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure zu verseifen, führte nicht zum Ziele, da dasselbe durch Schwefelsäure eine tiefgehende Zersetzung erleidet.

Ich trug daher das Nitril allmählich in die fünf- bis sechsfache Menge konzentrierter Salzsäure ein. Unter schwacher Erwärmung und Gelbfärbung der Salzsäure löste sich nach einigen Stunden der grössere Teil des Nitrils auf und schied sich am Boden des Gefässes als freies Amid ab. Um eine vollständige Verseifung zu erzielen, musste der auf der Oberfläche der Salzsäure schwimmende Kuchen im Mörser zerrieben und nochmals mit Salzsäure verseift werden. Nach zweitägigem Stehen wurde die Salzsäure von dem Niederschlag abgesaugt, derselbe zuerst mit konzentrierter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen war. (Beim ersten Auswaschen mit Wasser dissociierte ein Teil des Niederschlages, der wahrscheinlich als salzsaures Amid vorhanden war.) Sodann wurde der noch stark gelb gefärbte Niederschlag in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das freie Amid in weissen, sehr gut ausgebildeten, kleinen rhombischen Täfelchen aus.

Die von dem Amid abgesaugte Salzsäure zeigte zwar beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Ammoniak eine starke Trübung, doch war daraus kein nennenswertes, einigermassen reines Produkt mehr zu gewinnen.

Dieses Amid zersetzt sich, wenn auch in bedeutend geringerem Grade wie das Nitril, ziemlich schnell unter Gelbfärbung und Freiwerden von Benzaldehyd, so lange es noch nicht völlig rein und trocken ist. Im ganz reinen, schneeweissen Zustande ist es sehr beständig. Es schmilzt bei 169°

und ist sehr wenig in Wasser und nicht löslich in Aether, Benzol und Petroläther. Aus heisser, verdünnter Essigsäure lässt es sich sehr gut umkrystallisieren. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge löst es sich erst nach längerem Erhitzen unter Ammoniakentwicklung und Abgabe von Benzaldehyd.

Analysen:

0,227 g Substanz lieferten 0,5915 g CO_2,

0,235 g Substanz gaben, im offenen Rohr verbrannt, 0,1313 g H_2O,

0,1075 g gaben bei einem Barometerstand von 725 mm und einer Temperatur von 18° C. 17 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:
C =	71,06 %	71,15 %
H =	6,21 %	5,93 %
N =	16,72 %	16,60 %

Benzalhydraziphenylessigsäure:

$$C_6H_5-CH(COOH)-NH-N=CH-C_6H_5$$

Erhitzt man das gereinigte Amid längere Zeit auf dem Wasserbade mit sehr verdünnter Kalilauge und fügt von Zeit zu Zeit etwas Alkohol hinzu, so macht sich gar bald ein starker Benzaldehydgeruch geltend, und allmählich löst sich ein Teil des Amids unter schwacher Ammoniakentwicklung. Unterbricht man die Einwirkung der Kalilauge im geeigneten Moment, d. i. wenn sich ungefähr die Hälfte des Amids gelöst und die Flüssigkeit eine gewisse Konzentration erreicht hat, so kann man, nachdem das ungelöste Amid abfiltriert ist, aus dem erkalteten Filtrat durch vorsichtiges Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure einen käsigen, chlorsilberähnlichen Niederschlag abscheiden, der sich als die Säure

erweist. Wendet man jedoch eine höhere Temperatur oder anfangs eine grössere Konzentration der Flüssigkeit an, oder anstatt Kalilauge, Natronlauge und neutralisiert man anstatt mit einer Mineral- mit Essigsäure, so wird man in den meisten Fällen gar keine oder nur sehr geringe Mengen Säure erhalten. Auch bei der sorgfältigsten Beobachtung der genannten Bedingungen erzielte ich immerhin nur geringe Ausbeuten, da sich ein grosser Teil des Amids bei der Temperatur, die zur Verseifung notwendig war, zersetzte. Die erhaltene Säure wurde durch Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther gereinigt, wobei sie in weissen, glänzenden, schmalen Prismen erhalten wurde. In kaltem Alkohol ist sie ausserordentlich leicht löslich, ebenso in heissem Wasser und in Benzol; aus letzterem krystallisiert sie beim Erkalten und Verdunsten eines Teils des Lösungsmittels in sehr schön ausgebildeten schmalen Prismen. Sie ist eine ziemlich starke Säure, rötet Lackmus und löst sich in kohlensauren Alkalien beim Erwärmen leicht unter Aufbrausen. Aus ihren alkalischen Lösungen ist sie durch verdünnte Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure abscheidbar. Schmelzpunkt 175°. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, versuchte ich das Amid mit gasförmiger Salzsäure zu verseifen. Dieser Versuch führte jedoch nur zu salzsaurem Amid. Ebenso ist es mir nicht gelungen, das Amid mit Schwefelsäure zu verseifen.

Bei der Analyse dieser Säure hat mir die Stickstoffbestimmung grosse Schwierigkeiten bereitet. Trotz wiederholten Verbrennens und Aufwendung der grössten Sorgfalt konnte ich keine brauchbare Stickstoffbestimmung erhalten; die Kohlenstoffbestimmung dagegen, sowie der Kupfergehalt des später zu beschreibenden Kupfersalzes, zusammen mit dem ganzen Verhalten, lassen wohl keinen Zweifel darüber, dass die Benzalhydraziphenylessigsäure vorliegt.

Analyse:

0,1745 g Substanz gaben mit gepulvertem CuO und etwas $KClO_3$ aufs innigste gemischt 0,4555 g CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:
C =	71,18 %	70,87 %

Mit Schwermetallen bildet die Benzalhydraziphenylessigsäure sehr schöne Salze. Ich stellte das Kupfersalz folgendermassen rein dar: Die wässrige Lösung der Säure wurde mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Kupferoxyd auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Aus der von dem überschüssigen Kupferoxyd abfiltrierten Lösung krystallisierte nach dem Eindampfen ein apfelgrün gefärbtes Kupfersalz aus, das unter dem Mikroskop in warzenförmig gruppierten Krystalldrüsen erschien. Es zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 200°. Es ist in heissem Wasser, in Essigsäure, in Mineralsäuren und in Ammoniak löslich.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurde das Salz im Luftbade bei 125° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Nach dem Zerstören der organischen Substanz mittels Salpetersäure wurde die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Glühen das Kupferoxyd gewogen.

0,3020 g Substanz gaben 0,0390 g CuO oder 0,0311 g Cu.

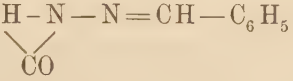
	Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{26}N_4O_4Cu$:
Cu =	10,34 %	11,24 %

Reduction der Benzalhydraziphenylessigsäure:

Da in der Benzalhydraziphenylessigsäure noch ein doppelt gebundenes Kohlenstoffstickstoffpaar vorhanden ist, so war es von Interesse, zu prüfen, ob die doppelte Bindung durch Addition von zwei Wasserstoffatomen gelöst werden könnte. Zu diesem Versuche wurde die Säure in absolutem Alkohol gelöst und unter fortwährendem Schütteln Natrium in kleinen

Portionen so lange eingetragen, bis es sich auch beim Erwärmen nur mehr schwer löste. Aus der mit Wasser versetzten Lösung wurde der Alkohol vertrieben und die wässrige Lösung nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der sich nach dem Reinigen und Umkrystallisieren als unveränderte Säure erwies.

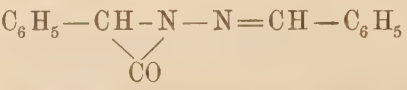
Anhydrid der Benzalhydraziphenylessigsäure:



Ein missglückter Versuch, das Nitril zum Amid zu verseifen, führte direkt zum Anhydrid dieser Säure.

Der Versuch verlief in folgender Weise: Da das Nitril sich beim Verdunsten der Blausäure leicht zersetzt, so musste ich, um ein möglichst reines Amid zu erhalten, dasselbe verseifen, so lange noch ein kleiner Teil der Blausäure vorhanden war. Dabei trug ich offenbar bei einem Versuch das Nitril zu früh in die konzentrierte Salzsäure ein. Nach wenigen Minuten trat eine heftige Reaktion ein, die Flüssigkeit geriet ins Kochen und das ganze Nitril ballte sich zu einem harzigen Kuchen zusammen. Nachdem die Reaktionsmasse wieder erkaltet war, zerrieb ich im Mörser den harzigen Kuchen und liess ihn noch einige Tage mit Salzsäure stehen. Sodann wurde das Harz von der Flüssigkeit abgesaugt, durch Auswaschen mit Wasser die Salzsäure entfernt und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung fiel ein durch viel Harz braun gefärbter Körper aus, den ich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen suchte. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich schliesslich einen weissen — jetzt nach Entfernung des Harzes in Alkohol fast unlöslichen — Körper. Derselbe war in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast un-

löslich, in heissem Benzol dagegen, wenn auch schwer, löslich. Aus der benzolischen Lösung fiel er nach einiger Zeit in blendend weissen Krystallen aus, die in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich waren. Schmelzpunkt 243°. Die Analysen bestätigen die durch sein indifferentes Verhalten gegen Alkalien und Säuren hervorgerufene Vermuthung, dass ein Anhydrid der Benzalhydraziphenylessigsäure vorläge:



Da ich über nur geringe Mengen dieses Anhydrides verfügte, so musste ich mich auf die Stickstoffbestimmung beschränken.

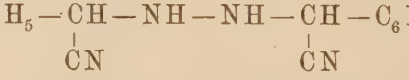
Analysen:

I. 0,1285 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 720 mm und einer Temperatur von 21° 14 ccm N.

II. 0,112 g Substanz gaben bei 717 mm Barometerstand und bei einer Temperatur von 17° 12,2 ccm N.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:
	I.	II.	
N =	11,78 %	11,98 %	11,86 %

Nitril der Diamidodiphenylessigsäure:



Bei einem Versuche, das Nitril der Benzalhydraziphenylessigsäure darzustellen, hatte ich, während ich früher nur 1—2 Tage erhitzte, länger und zwar 5—6 Tage erhitzt und beobachtete nun, dass das Reaktionsprodukt sich bedeutend beständiger zeigte, als bei früheren Versuchen. Ich reinigte daher dasselbe in gewohnter Weise durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Während das frühere Nitril unter dem Mikro-

skop stets einzelne prismatisch ausgebildete Nadeln vorstellte, fand ich dieses Mal nur haarförmig ausgebildete Nädelchen, die sich aber immer sternförmig gruppierten. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte sich dann in der That, dass derselbe um 15° gestiegen war. Ich erhitzte nach dieser Erfahrung das Benzalazin mit der sechs- bis siebenfachen Menge Blausäure im Schiessrohr auf 50° und beobachtete, dass nach eintägigem Erhitzen das Benzalazin sich entfärbte und sich allmählich in der Blausäure löste. Bei weiterem Erhitzen krystallisierte ein weisser Körper aus, der sich bei mehrtägigem Erhitzen nicht mehr veränderte, bis plötzlich am fünften oder sechsten Tage die Krystallmasse durchsichtig wurde und sich zum zweiten Male auflöste; sodann krystallisierte der Körper wieder aus, jetzt aber in durchsichtigen Krystallen. Ich liess nun vom Röhreninhalte die überschüssige Blausäure in einer Schale vollständig verdunsten. Die Masse färbte sich nur wenig gelb und veränderte sich an der Luft fast gar nicht. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich ein weisses, sehr beständiges Produkt, welches den Schmelzpunkt 125° hatte und unter dem Mikroskope als haarfeine Nädelchen, die sich sternförmig gruppierten, erschien. Dieser Körper war, wie sich durch die nachfolgenden Analysen ergab, das Dinitril des Benzalazins oder richtiger das Nitril der Diamidodiphenylessigsäure. Es ist, wie auch das Nitril der Benzalhydraziphenylessigsäure leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aether, unlöslich dagegen in Petroläther und Wasser und hat — wie erwähnt — den Schmelzpunkt 125°.

0,2113 g Substanz gaben mit gepulvertem CuO und etwas $KClO_3$ gemischt 0,5650 g CO_2.

0,196 g Substanz im offenen Rohr verbrannt, lieferten 0,0995 g H_2O.

0,118 g Substanz gaben bei 720 mm Barometerstand und einer Temperatur von 23° 23,6 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4$:
C =	72,94 %	73,28 %
H =	5,64 %	5,34 %
N =	21,39 %	21,38 %

Von der Mono- zur Dinitrilbildung scheint erst eine molekulare Umlagerung zu führen. Am besten erhellt dieses aus folgender Beobachtung: Das Benzalazin geht beim Erhitzen auf 45° mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohr sehr leicht nach 5 bis 6 Stunden vollständig in das Mononitril über. Erhitzt man noch länger, so verändert sich innerhalb 3 auch 4 Tagen das auskrystallisierte Nitril gar nicht. In der Regel erst am fünften oder sechsten Tage wird die Krystallmasse durchsichtig, löst sich auf und krystallisiert wie das erste Mal wieder aus, jedoch nun als Dinitril. Ich habe zur Klärung des Prozesses die Einwirkung der Blausäure zu verschiedenen Zeiten unterbrochen und gefunden, dass selbst nach dreitägigem Erhitzen, so lange sich die Krystallmasse noch nicht zum zweiten Male auflöste, stets nur Mononitril gebildet war, während nach der zweiten Auflösung das reine Dinitril vorlag. Niemals erhielt ich ein Gemisch der beiden Nitrile.

Amid der Diamidodiphenylessigsäure:

$$C_6H_5-CH(CONH_2)-NH-NH-CH(CONH_2)-C_6H_5$$

Trägt man das gereinigte Dinitril in die fünf- bis sechsfache Menge konzentrierter Salzsäure unter Kühlung ein, so löst sich dasselbe allmählich auf, während sich die Salzsäure tief gelb färbt. Nach einiger Zeit fällt ein gelber, flockiger Niederschlag zu Boden. In der Regel ballt sich ein grosser Teil des Nitrils zusammen und schwimmt auf der Salzsäure. Um eine vollständige Verseifung zu erzielen, zerreibt man am besten das zusammengeballte Nitril und verseift es nochmals. Nach 1—2 Tagen ist die Reaktion vollendet. Am Boden des

Gefässes sitzt ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich als das salzsaure Amid der Diamidodiphenylessigsäure erweist. Es ist nicht ratsam, das Amid mit der Salzsäure länger als 3 Tage stehen zu lassen, da mit der Zeit grössere Mengen des Amids verharzt werden und sich an der Oberfläche förmlich eine Harzschicht absetzt. Nachdem die Salzsäure vom salzsauren Amid abgesaugt ist, wäscht man erst mit Salzsäure und dann mit Wasser nach; hierbei dissociert eine beträchtliche Menge des Amids. Der stark gelb gefärbte Niederschlag ist unlöslich in Alkohol und löst sich in Wasser infolge von harzigen Beimengungen erst nach längerem Kochen. Beim Erkalten scheidet sich aus der wässrigen Lösung ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren sich jedoch noch salzsäurehaltig zeigt und daher in Alkohol unlöslich ist. Uebersättigt man aber die heisse, wässrige Lösung mit Ammoniak, so fällt das freie Amid in glänzenden, weissen Nadeln aus. Da sich das salzsaure Amid in Wasser, infolge von harzigen Beimengungen, nur sehr schwer löst, so rührte ich, um das Amid frei zu machen, das salzsaure Amid mit Natronlauge an und liess es über Nacht stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das ungelöste Amid abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der von dem freien Amid abfiltrierten alkalischen Lösung konnte man, da ein Teil des Amids durch Stehen mit Natronlauge bereits verseift wurde, in einigen Fällen durch Neutralisieren mit Essigsäure die später zu beschreibende Dikarbonsäure abscheiden. In andern Fällen, wenn nämlich an dem Amid noch bedeutende Mengen von Salzsäure hafteten, gelang diese Abscheidung nicht, da die genannte Säure mit Chloralkalien in Wasser lösliche Doppelsalze bildet. Das freie Amid ist löslich in heissem Alkohol und krystallisiert beim Erkalten in langgestreckten Tafeln aus, die sich häufig rosettenförmig gruppieren. In reinem Zustande schmilzt es bei 220° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in kaltem

Wasser und Alkohol, sowie in Aether und Petroläther. Ist es einmal trocken geworden, so zeigt es die Eigentümlichkeit, dass es sich auch in kochendem Wasser und Alkohol nur sehr schwer löst und nur nach anhaltendem Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift wird.

Analysen:

0,1815 g Substanz gaben 0,426 g CO_2.

0,2145 g Substanz im offenen Rohr verbrannt, lieferten 0,1256 g Wasser.

0,1675 g Substanz gaben bei 712 mm Barometerstand und einer Temperatur von 22° 27,8 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O_2$:
C =	64,01 %	64,43 %
H =	6,51 %	6,04 %
N =	18,74 %	18,79 %

Diamidodiphenylessigsäure:

$$C_6H_5-CH(COOH)-NH-NH-CH(COOH)-C_6H_5$$

Versuche, das salzsaure Amid direkt mit Natronlauge zu verseifen, scheiterten daran, dass die Säure wegen ihrer Eigenschaft mit Chloralkalien in Wasser lösliche Salze zu bilden, nicht isoliert werden konnte. Aus demselben Grunde war auch eine Verseifung mit Schwefelsäure ausgeschlossen. Ich erhitzte daher das freie Amid, das jedoch noch nicht getrocknet sein durfte, mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Natronlauge, da Chloralkalien — wie erwähnt — das Ausfällen der Säure unter Umständen verhindern können. Nach einiger Zeit trat neben Benzaldehydgeruch Ammoniakentwicklung auf. Sobald sich die Hauptmenge des Amids gelöst hatte, und der Ammoniakgeruch nur noch schwach hervortrat, liess ich erkalten und filtrierte die Lösung nach

Abstumpfung der Natronlauge mittels Essigsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion von dem ungelöst gebliebenen Amid und wenig Harz ab, worauf unter Kühlung vollständig neutralisiert wurde. War die Lösung konzentriert genug, so schied sich, jedoch oft erst nach längerem Schütteln und Reiben mit einem Glasstab an den Gefässwandungen ein feinkrystallinischer, glänzender Körper ab. Aus der nicht sehr konzentrierten Lösung oder bei Gegenwart von viel anorganischen Salzen fiel die Säure auch nach kräftigem Schütteln und langem Stehen nicht aus. In solchen Fällen erwies sich — obwohl nicht immer — ein Zusatz von Alkohol nützlich. Die abfiltrierte Säure wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann nochmals in wenig Natronlauge gelöst und wieder mit Essigsäure gefällt. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln, so in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther unlöslich, löslich dagegen in kochendem Wasser und in verdünnter Essigsäure. Zur vollständigen Reinigung wurde sie in kochendem Wasser gelöst, fiel aber beim Erkalten der Lösung nur zum geringen Teil wieder aus, bis man durch Zusatz von Alkohol eine allmähliche, aber vollständige Abscheidung bewirkte. Im reinen Zustande schmilzt sie unter Zersetzung bei 290° und krystallisiert in schönen, weissen, glänzenden, monoklinen Tafeln.

Während die vom Benzalazin sich ableitende Monokarbonsäure in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist und stark sauren Charakter zeigt, zeichnet sich die Dikarbonsäure durch grosse Unlöslichkeit und neutrale Reaktion aus. Salze dieser Säure darzustellen, ist mir jedenfalls infolge der grossen Unlöslichkeit und der geringen Acidität nicht gelungen.

Analysen:

0,1870 g Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd und wenig chlorsaurem Kali innig gemischt und im geschlossenen Rohr verbrannt, lieferten 0,440 g CO_2.

0,2033 g Substanz im offenen Rohr verbrannt, gaben 0,1034 g Wasser.

0,1990 g Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt gaben bei 720 mm Barometerstand und einer Temperatur von 25° 17,6 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4$:
C =	64,17 %	64,60 %
H =	5,65 %	5,33 %
N =	9,40 %	9,33 %

Ein Versuch, die Diamidodiphenylessigsäure durch Erhitzen bis in die Nähe des Schmelzpunktes zu anhydridifizieren, führte nicht zum erwünschten Resultat, da bei dieser Temperatur die Säure sofort eine tiefergehende Zersetzung erleidet, während sie bei schwächerem Erhitzen unverändert bleibt. Der Versuch wurde in einem Reagensglase im Oelbade angestellt. Hierbei konnte man beobachten, dass in dem Grade, wie die Zersetzung vor sich ging, an den kälteren Teilen des Reagensglases sich ein weisses Sublimat absetzte. Geruch und Reaktion erwiesen das Sublimat als kohlensaures Benzylamin, dasselbe Zersetzungsprodukt, das auch beim Erhitzen von Phenylamidoessigsäure entsteht.

Um ein Acetylprodukt der Säure darzustellen, erhitzte ich dieselbe mit Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung. Nach einigen Tagen liess ich das überschüssige Essigsäureanhydrid verdunsten. Es blieb ein gelb gefärbtes, jedoch klares Oel zurück. Beim Abstumpfen der letzten Reste des Essigsäureanhydrids mit kohlensaurem Natron schied sich zwar ein fester, jedoch amorpher Körper und dieser nur in geringer Menge ab. Denselben in krystallinische Form zu bringen, ist mir trotz mehrerer Krystallisationsversuche nicht gelungen. Ich musste wegen der geringen Menge des mir noch zu Gebote stehenden Materials auf die Reindarstellung dieses Produktes verzichten.

II. Teil.

Ueber α-Amidoxylcaprylsäure und α-Isonitrosocaprylsäure:

Wie W. v. Miller und J. Plöchl in ihrer Abhandlung über Amidoxylsäuren[1]) ausführen, ist von verschiedenen Seiten versucht worden, durch Reduktion von Isonitrososäuren zu Hydroxylaminsäuren zu gelangen. In allen Fällen führte jedoch die Reduktion direkt zu Amidosäuren[2]).

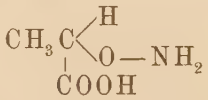
W. v. Miller und J. Plöchl, die auch trotz vieler Reduktionsversuche eine Hydroxylaminsäure auf diese Weise nicht isolieren konnten, gelang schliesslich die Darstellung dieser Säuren in andrer Weise. Die Oxime der Fettreihe sind nämlich, wie obige Forscher zeigten, befähigt, Blausäure anzulagern[3]), und man erhält so die Nitrile der gesuchten Hydroxylaminsäuren oder — wie W. v. Miller und J. Plöchl diese Säuren bezeichnen — der Amidoxylsäuren

$$\begin{array}{l} CH_3CH-N(OH) \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CN \quad\; H \end{array}$$

Gleichzeitig mit W. v. Miller und J. Plöchl berichtete allerdings auch Alfred Werner[4]) über die Darstellung von

1) B. 26, 1545.
2) Bayer, Ann. d. Chem. 131, 295; Müller, B. 16, 1619.
3) B. 25, 2026.
4) B. 26, 1567.

Hydroxylaminsäuren; die Werner'sche Hydroxylaminsäure ist indess nur isomer mit der von W. v. Miller und J. Plöchl dargestellten, aber ihrer Constitution nach ganz verschieden, da in derselben das Sauerstoffatom die Bindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoffatom vermittelt in folgender Weise:

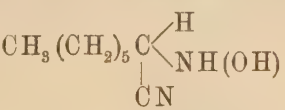


Mir wurde die Darstellung der α-Amidoxylcaprylsäure übertragen, bei deren Darstellung sich auch die α-Isonitrosocaprylsäure in Analogie früherer Erfahrungen ergab.

Experimenteller Teil.

Das zu meinen Versuchen verwandte Oenanthaldoxim wurde in der von Goldschmidt[1]) angegebenen Weise dargestellt: Salzsaures Hydroxylamin ($1^1/_2$ Moleküle) wurde in einer starken Flasche in kaltem Wasser gelöst, mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und unter häufigem Umschütteln und Kühlen allmählich Oenanthol (1 Molekül) hinzugefügt. Da der grösste Teil der Kohlensäure erst nach Zugabe des Aldehyds entweicht, so muss man zur Entfernung des Ueberdruckes den Stöpsel der Flasche häufig lüften. Bei genügender Kühlung scheidet sich das Oxim sofort als eine weisse, dicke Krystallmasse ab, die von der Flüssigkeit leicht abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von den Natronsalzen befreit werden kann. Das Oxim zur Reinigung umzukrystallisieren, ist nicht notwendig. Auf einem Thonteller getrocknet, bis der Aldehydgeruch verschwunden ist, schmilzt das Oxim bei 49°.

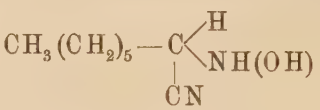
Nitril des Oenanthaldoxims:



Oenanthaldoxim wurde in kleinen Portionen mit viel überschüssiger Blausäure übergossen und unter häufigem Um-

1) B. 25, 2593.

schütteln stehen gelassen und zwar einige Tage lang. Sobald alles Oxim gelöst ist und sich die Lösung zu bräunen beginnt, lässt man die überschüssige Blausäure verdunsten. Es bleibt eine gelblich bis braun gefärbte Masse zurück, welche schwammig ist und sich nach einiger Zeit mit einer sammetartigen Haut überzieht. Dieser Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und in Essigsäure sehr leicht löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Er besitzt eine grosse Reduktionsfähigkeit. Zur Reinigung wurde derselbe in Aether gelöst und durch Petroläther fraktionsweise ausgefällt. Hierbei zeigte sich, dass die ersten Fällungen zum grössten Teil aus unverändertem Oxim bestanden, während die letzten das — allerdings noch stark durch Oxim verunreinigte — Nitril darstellten. Die letzten Fällungen wurden wiederholt in Aether gelöst und fraktionsweise gefällt. Auf diese Weise erhielt ich, wenn auch nur in ziemlich geringer Ausbeute, eine weisse, papierähnliche Masse vom Schmelzpunkt 92—93°, die sich durch die Analyse als das Nitril des Oenanthaldoxims erwies:



Analysen:

Bei der Verbrennung mit gepulvertem Kupferoxyd gaben 0,2055 g Substanz 0,462 g CO_2 und 0,1943 g H_2O.

0,1072 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 723 mm und einer Temperatur von 20° 17,7 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O$:
C =	61,32 %	61,54 %
H =	10,51 %	10,26 %
N =	17,87 %	17,94 %

Bei mehreren Analysen fand ich den Stickstoffgehalt etwas zu niedrig; dieses dürfte sich aus ganz geringen Verun-

reinigungen durch das Oxim, dessen Stickstoffgehalt nur 10,85 % beträgt, erklären. Diesen geringen Verunreinigungen, die ich durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht zu entfernen vermochte, schreibe ich es auch zu, dass ich den Schmelzpunkt des Nitrils so auffallend niedrig im Vergleich zu andern, im hiesigen Laboratorium dargestellten Oximnitrilen fand.

Um eine vollständigere Anlagerung zu erzielen, habe ich versucht, die Reaktion in der Wärme vorzunehmen. Hierbei erzielte ich jedoch kein brauchbares Resultat, da schon nach wenigen Stunden sehr häufig das ganze Oxim verschmiert war.

Verseifung des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure:

Da ich bei der Reinigung des Nitrils sehr grosse Verluste hatte, so sah ich mich genötigt, das unreine Nitril zu verseifen.

Trägt man das Nitril in die vier- bis fünffache Menge konzentrierter Salzsäure ein, so löst sich dasselbe allmählich unter Wärmeentwicklung auf. Nach 24 Stunden wurde die von dem an der Oberfläche schwimmenden Harze abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, da sich durch Neutralisieren und Ausäthern kein Verseifungsprodukt isolieren liess. Sobald die Lösung bis zu einer gewissen Konzentration eingeengt war, schied sich Salmiak ab, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt, bis die Reaktion nur mehr schwach sauer war, worauf eine dicke, flockige Masse ausfiel, die — in Wasser sehr wenig löslich — von anhaftendem Salmiak leicht zu befreien war und wie die Analysen bestätigten, die α-Amidoxylcaprylsäure war:

$$CH_3(CH_2)_5-C\begin{cases} H \\ NH(OH) \\ COOH \end{cases}$$

In heissem Alkohol gelöst, krystallisiert sie beim Erkalten in blendend weissen, rhombischen Täfelchen, die den

Schmelzpunkt 168° zeigen. Sie ist sehr wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aether und Petroläther. Als eine ziemlich starke Säure rötet sie Lackmuspapier deutlich und löst sich in kohlensauren Alkalien beim Erwärmen unter Aufbrausen. Sie zeichnet sich, wie auch das Nitril, durch grosse Reduktionsfähigkeit aus. Fehling'sche Lösung und salpetersaures Silber werden bereits in der Kälte reduziert. Daher ist es auch nicht möglich, von dieser Säure Salze mit Schwermetallen zu erhalten, ebensowenig ist es gelungen, Salze mit Alkalien darzustellen, da beim Eindampfen der alkalischen Lösung Zersetzung eintritt. Es entweichen hierbei Ammoniak, Oenanthol und Pyridinbasen.

In Aldehyden und Ketonen löst sich diese Amidoxylsäure sehr leicht und erstarrt zu einem Brei, wenn nicht ein zu grosser Ueberschuss von Aldehyd zugegen ist.

Analysen:

Mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt, gaben bei der Verbrennung: 0,2203 g Substanz 0,439 g Kohlensäure und 0,1985 g Wasser.

0,2305 g Substanz gaben bei 725,5 mm Barometerstand und einer Temperatur von $21^1/_2{}^0$ 17,4 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{17}O_3N$:
C =	54,37 %	54,86 %
H =	10,01 %	9,71 %
N =	8,21 %	8,00 %

Kondensation von α-Amidoxylcaprylsäure mit Benzaldehyd:

Versetzt man reine, trockene α-Amidoxylcaprylsäure mit möglichst wenig Benzaldehyd, jedoch so, dass sich die Säure gerade löst, so erstarrt nach kurzer Zeit die Masse zu einem Brei. Entfernt man durch wiederholtes Ausziehen mit Aether den überschüssigen Benzaldehyd und etwaige Benzoesäure, so

bleibt ein glänzender, weisser Körper zurück, der, bei gelinder Wärme in Alkohol gelöst, nach dem Verdunsten eines Teils des Lösungsmittels in schlecht ausgebildeten Blättern krystallisiert und bei 145° schmilzt. Stimmende Analysen von diesem Körper zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Nach meinen Analysenresultaten scheint ein Gemisch vorzuliegen von

1 Säure + 1 Benzaldehyd und
1 Säure + 1 Benzaldehyd — 1 H_2O.

α-Isonitrosocaprylsäureamid erhalten durch Verseifung des Oenanthaldoximnitrils mit Schwefelsäure:

$$CH_3(CH_2)_5C(=N(OH))CONH_2$$

Trägt man das Nitril in die vier- bis fünffache Menge konzentrierter Schwefelsäure allmählich ein, so löst sich dasselbe bald unter starker Erwärmung auf, wobei man das Auftreten von schwefliger Säure bemerkt. Die Entstehung von schwefliger Säure lässt darauf schliessen, dass neben der Verseifung noch ein Oxydationsprozess stattgefunden hat. Giesst man nach 1 bis 2 Tagen die Lösung in Wasser und neutralisiert die von dem ausgeschiedenen Harz abfiltrierte Lösung unter Erwärmen mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich aus der eingedampften Lösung beim Erkalten ein weisser Körper aus, der aus heissem Wasser umkrystallisiert, in glänzenden Nädelchen erhalten wird und den Schmelzpunkt 138—139° zeigt. In Alkohol, Aether und in Benzol ist derselbe leicht löslich, unlöslich dagegen in Petroläther. Beim Erhitzen mit Natronlauge löst er sich unter Ammoniakentwicklung und charakterisiert sich dadurch als ein Säureamid. Da Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nicht mehr reduziert werden, so ist anzunehmen, dass der Wasserstoff des Hydroxylaminrestes nicht mehr vorhanden ist und mit demjenigen des benachbarten Kohlenstoffatoms weg

oxydiert wurde. Nachfolgende Analysen bestätigen diese Annahme. Es liegt das Amid der α-Isonitrosocaprylsäure vor:

$$CH_3(CH_2)_5C{=}N(OH)$$
$$\quad | $$
$$CONH_2$$

Analysen:

0,2370 g Substanz gaben mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt 0,4815 g CO_2 und 0,2075 g H_2O.

0,1465 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 17,5° 22,2 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:
C =	55,42 %	55,81 %
H =	9,73 %	9,30 %
N =	16,54 %	16,28 %

α-Isonitrosocaprylsäure:

$$CH_3(CH_2)_5{-}C{=}N(OH)$$
$$\quad | $$
$$COOH$$

Erwärmt man das Amid mit 10%iger Natronlauge, so löst es sich allmählich unter Ammoniakentwicklung. Sobald kein Ammoniak mehr entweicht, wird die erkaltete Lösung filtriert und mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt. Es fällt die Säure als ein sehr voluminöser, weisser Niederschlag aus. Sie ist in Alkohol, Aether und in Benzol sehr leicht löslich, ebenso, wenn auch etwas schwerer, in Petroläther, so dass sie aus der ätherischen Lösung durch Petroläther nur sehr unvollkommen ausgefällt wird. In kaltem Wasser ist sie zwar ziemlich schwer löslich, aber da mir von derselben nur geringe Mengen zur Verfügung standen, konnte ich sie durch Lösen in heissem Wasser auch nicht analysenrein erhalten. Ich sah mich daher genötigt, das Silbersalz derselben darzustellen: Die filtrierte, wässrige Lösung der

Säure wurde mit salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel sofort ein weisser, chlorsilberähnlicher Niederschlag aus, der auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Bei Lichtabschluss bleibt das Silbersalz ziemlich lange ungefärbt; am Tageslichte färbt es sich nach einiger Zeit rötlich. In verdünnten Säuren ist es schwer löslich, leicht löslich dagegen in Ammoniak. Bei 175° schwärzt es sich und zersetzt sich bei 195° vollständig. Beim Verbrennen im Schiffchen explodiert es unter Aufleuchten.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes wurde das Salz im Luftbade bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet; nach dem Zerstören der organischen Substanz mittels Salpetersäure wurde die klare Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung der überschüssigen Säure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das Silber in Form von Chlorsilber bestimmt.

Analyse:

0,327 g Substanz lieferten 0,1664 g Chlorsilber oder 0,1250 g Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{14}O_3NAg$:
Ag =	38,22 %	38,35 %

Um die Säure als solche charakterisieren zu können, wurde das Silbersalz in wenig Wasser suspendiert, das Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, der letztere vertrieben, etwas Natronlauge zugesetzt und dann vom Silbersulfid abfiltriert. Aus dem alkalischen Filtrat wurde durch vorsichtiges Neutralisieren mit Essigsäure die freie Säure gefällt.

Unter dem Mikroskope erscheint sie als fadenförmiges Gebilde. Sie schmilzt bei 120°. Es ist eine ziemlich starke Säure. Wie mit Silber, so bildet sie auch mit andern Schwermetallen wohl charakterisierte Salze.

Curriculum vitae.

August Schneefuss, geboren am 26. April 1867 zu Winsen a./d. Luhe (Provinz Hannover), besuchte bis zum 14. Lebensjahre die erste Stadtschule in seiner Heimatstadt, trat sodann in die Unter-Tertia des Realgymnasiums zu Lüneburg ein und absolvierte daselbst Ostern 1887. Darauf widmete er sich — nachdem er inzwischen, vom 1. October 1890 bis dahin 1891, in Stuttgart seiner Militärpflicht genügt hatte — an der Universität und der Kgl. Technischen Hochschule zu München dem Studium der Chemie, welchem er bis jetzt oblag.